

09.12.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 FEB 2000

WIPO PCT

JP 99/689-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 3月11日

09/622001

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第065651号

出 願 人
Applicant (s):

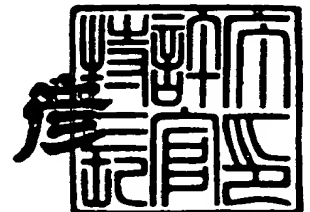
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3094744

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99DC017

【提出日】 平成11年 3月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D307/33

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市別所本町 1 9 - 2 1

【氏名】 石井 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市藤白台 3 丁目 1 番地 B 2 0 - 2 0 6 号

【氏名】 岩浜 隆裕

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市新在家中の町 6 - 2 0

【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 児島 章郎

【代理人】

【識別番号】 100101362

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第353621号

【出願日】 平成10年12月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800456

【ブルーフの要否】 要

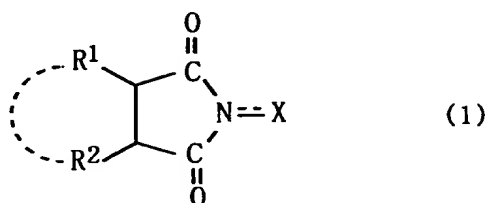
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体とその製造法、及び感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子状酸素の存在下、下記式 (1)

【化 1】



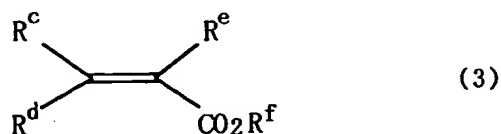
(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)で表されるイミド化合物を触媒とし、下記式 (2)

【化 2】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)で表されるアルコールと、下記式 (3)

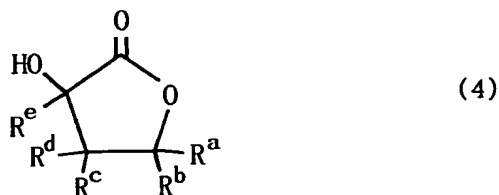
【化 3】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式(4)

【化4】



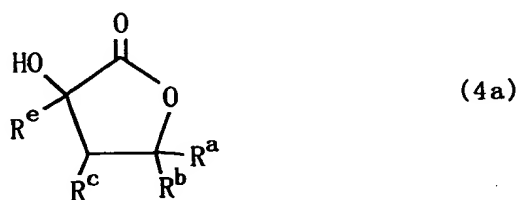
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項2】 金属化合物を助触媒として用いる請求項1記載の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項3】 下記式(4a)

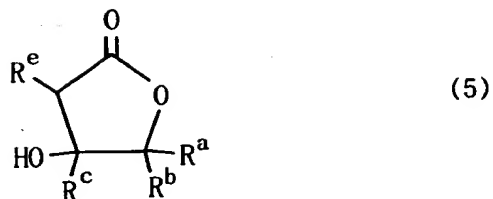
【化5】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c と R^e は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式(5)

【化 6】

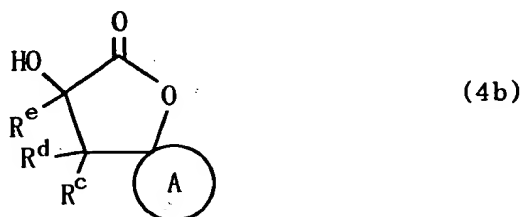


(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項 4】 下記式(4b)

【化 7】

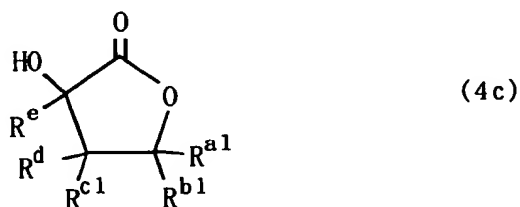


(式中、環 A は非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 5】 下記式(4c)

【化 8】



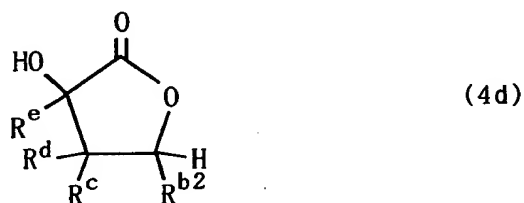
(式中、 R^{a1} 、 R^{b1} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a1} 及び R^{b1} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成

してもよい。 R^{c1} はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を示し、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^{c1} 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合と共に環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 9】 下記式(4d)

【化 9】

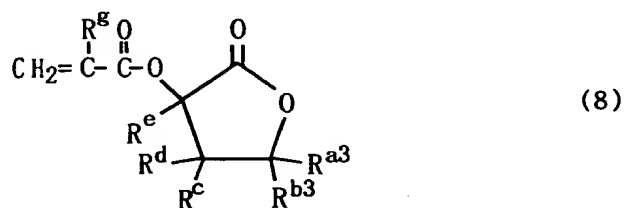


(式中、 R^{b2} は、同一又は異なって、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 10】 下記式(8)

【化 10】

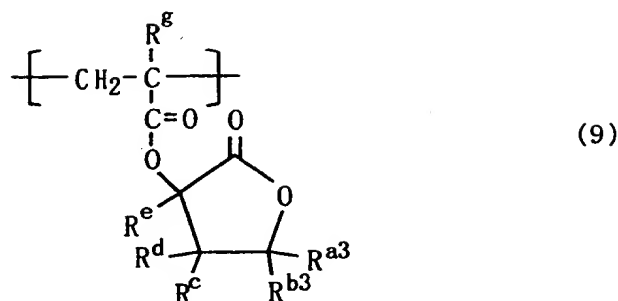


(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^g は水素原子又はメチル基を示す)

で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 11】 下記式 (9)

【化 11】



(式中、 $\text{R}^{\text{a}3}$ 、 $\text{R}^{\text{b}3}$ は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 $\text{R}^{\text{a}3}$ 及び $\text{R}^{\text{b}3}$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^{g} は水素原子又はメチル基を示す)

で表される構造単位を有する重合体。

【請求項 12】 請求項 11 記載の重合体と光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬、農薬その他の精密化学品、感光性樹脂等の機能性高分子などの原料として有用なヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体の製造法、新規なα-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体、新規なα-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン誘導体、この化合物を単量体単位とする重合体、及び該重合体を含む感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体の製造法として、いくつかの方法が知られている。例えば、ヨーロッパ特許公開公報第 2103686 号には、グリオキシル酸とイソブチレンとを反応させてパントラクトンを合成する方法が開示さ

れている。特開昭 61-282373 号公報には、グリオキシル酸水化物と γ -ブチルアルコールとを反応させて同じくパントラクトンを製造する方法が開示されている。テトラヘドロン (Tetrahedron)、933 (1979) には、4-ヒドロキシ-2-メチル-5,5,5-トリクロロ-1-ペンテンを加水分解して 2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンテン酸とし、次いでこれを塩酸存在下で環化することによりパントラクトンを合成する方法が報告されている。さらに、日本化学会春期年会講演予講集 II、第 1015 頁 (1998 年) には、 α -アセトキシ- α , β -不飽和カルボン酸エステルと 2-プロパノールの混合液に光照射すると、対応する α -アセトキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン誘導体が生成することが報告されている。しかし、上記の各方法は、一般に原料の入手が容易でなかったり、反応に特殊な条件を必要とする。

【0003】

また、(1) α 位にヒドロキシル基を有し且つ γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピロタイプの γ -ブチロラクトン誘導体、(2) α 位にヒドロキシル基を有し、 β 位にハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を有し、且つ γ 位に結合している基が水素原子、炭化水素基又は複素環式基である γ -ブチロラクトン誘導体、及び (3) α 位にヒドロキシル基を有すると共に、 γ 位に水素原子と、炭化水素基及び複素環式基から選択された基とが結合している γ -ブチロラクトン誘導体は知られていない。さらに、 β 位にヒドロキシル基を有する γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に且つ効率よく得る方法もほとんどない。

【0004】

一方、半導体集積回路の微細パターンの形成には、薄膜を形成した基板上をレジストで被覆し、選択露光により所望のパターンの潜像を形成した後、現像によりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が利用されている。このリソグラフィ技術においては、露光源として、g 線、i 線などの紫外線が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より短波長の遠紫外線、真空紫外線、エキシマレーザー光線、電子線、X 線などの放射線

が利用されるようになっている。

【0005】

上記のような短波長の露光源（ArFエキシマレーザーなど）を用いて微細なパターンを形成するには、用いるレジストが露光源の波長において透明性に優れているとともに、基板に対する密着性に優れ、ドライエッチング耐性を有し、且つ現像時における現像液溶解性に優れていることが要求される。

特開平9-73173号公報には、短波長の露光源に適したフォトレジストとして、アダマンタンなどの脂環式炭化水素基で保護され且つ酸により脱離してアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む重合体と酸発生剤とを含むレジスト材料が提案されている。このレジスト材料は、芳香環を含まないため上記ArFエキシマレーザー光等に対して透明であり、ドライエッチング耐性にも優れる。しかし、このレジスト材料は、現像時において、光照射により発生した酸による保護部の脱離性が十分でなく、現像液に速やかに溶解しない場合がある。そのため、解像性（感光性、感度）の点で未だ十分とは言えない。また、基板に対する密着性の点でも十分とは言えない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、入手容易な原料から温和な条件下で α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、 γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピロタイプの α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、光照射により生成する酸の作用により速やかに現像液に溶解し、微細なパターンを安定且つ高い精度で形成できる感応性樹脂組成物、並びに該感応性樹脂組成物を得る上で有用な酸感応性重合体とその原料化合物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、基板に対する密着性に優れたレジスト被膜を形成できる感応性樹脂組成物、並びに該感応性樹脂組成物を得る上で有用な酸感応性

重合体とその原料化合物を提供することにある。

【0007】

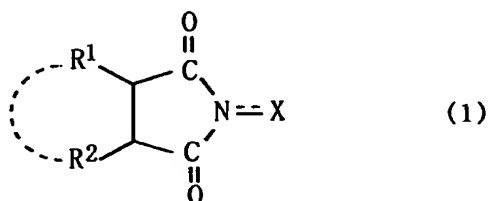
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として、アルコールと α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させると、温和な条件で対応する α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得られること、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒に溶解させることにより、簡易に且つ効率よく対応する β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に異性化できること、前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体から誘導される（メタ）アクリル酸エステル誘導体を単量体とする重合体をフォトレジスト用樹脂として用いると、光照射により光酸発生剤から生成する酸によって重合体から前記前記ラクトン環部位が速やかに脱離し、該重合体及び脱離成分が現像液に容易に溶解して除去でき、解像性や現像効率を大きく向上できると共に、基板に対する密着性にも優れることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、分子状酸素の存在下、下記式（1）

【化12】



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（1）中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい）

で表されるイミド化合物を触媒とし、下記式 (2)

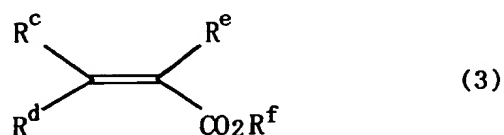
【化 1 3】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい)

で表されるアルコールと、下記式 (3)

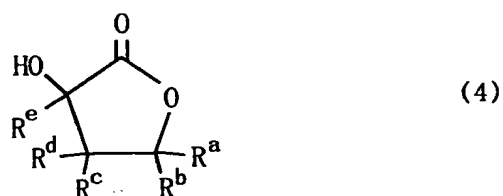
【化 1 4】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式 (4)

【化 1 5】



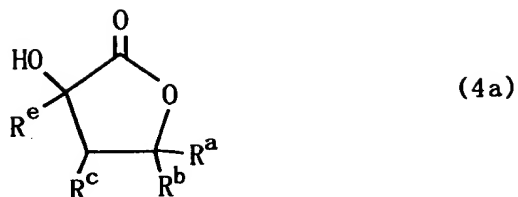
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。この方法において、金属化合物を助触媒として用いてもよい。

【0009】

本発明は、また、下記式 (4a)

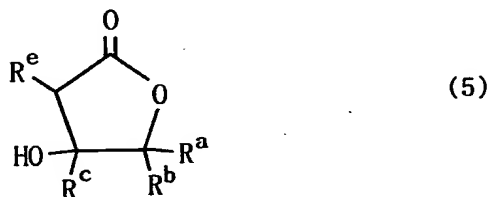
【化 16】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c と R^e は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式 (5)

【化 17】



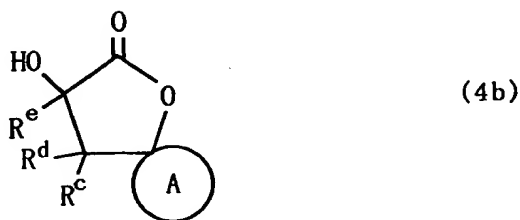
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。

【0010】

本発明は、さらに、下記式 (4b)

【化 18】



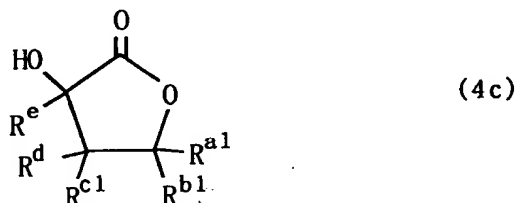
(式中、環Aは非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体1」と称することがある)を提供する。

【0011】

本発明は、さらにまた、下記式(4c)

【化19】



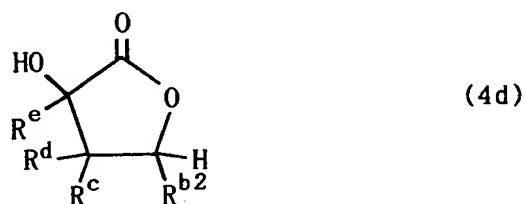
(式中、 R^{a1} 、 R^{b1} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a1} 及び R^{b1} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^{c1} はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基を示し、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^{c1} 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合と共に環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体2」と称することがある)を提供する。

【0012】

本発明は、また、下記式(4d)

【化20】



(式中、 R^{b2} は、同一又は異なって、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^c 、

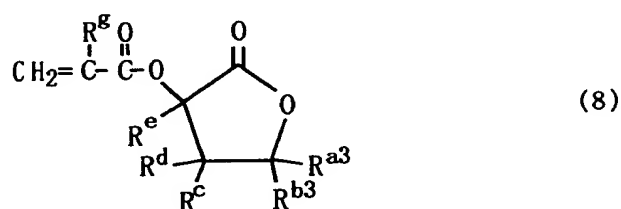
R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体3」と称することがある)を提供する。

【0013】

本発明は、さらに、下記式(8)

【化21】



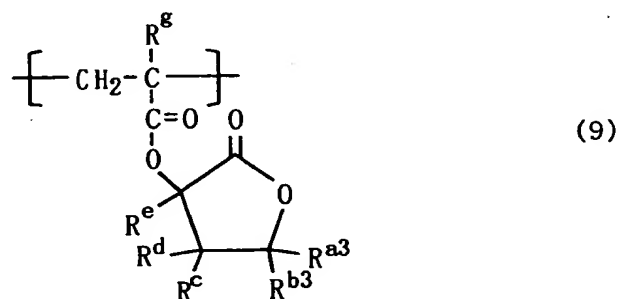
(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^g は水素原子又はメチル基を示す)

で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供する。

【0014】

本発明は、さらにまた、下記式(9)

【化22】



(式中、 R^{a3} 、 R^{b3} は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^{a3} 及び R^{b3} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい。 R^g は水素原子又はメチル基を示す)
で表される構造単位を有する重合体を提供する。

【0015】

本発明は、また、上記の重合体と光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物を提供する。

なお、本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

【0016】

【発明の実施の形態】

〔イミド化合物〕

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、触媒として前記式(1)で表されるイミド化合物を用いる。式(1)において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0017】

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が

含まれる。

【0018】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアロコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアロコキシカルボニル基にはアロコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アロコキシカルボニル基が含まれる。

【0019】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記式(1)において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香属性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有してもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有してもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有してもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有してもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アロコキシ基、カルボキシル基、アロコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有してもよい。

【0020】

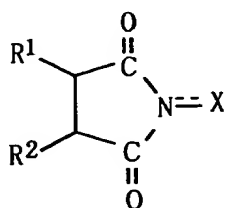
前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに 1 又は 2 個結合していてもよい。例えば、 R^1 又は R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

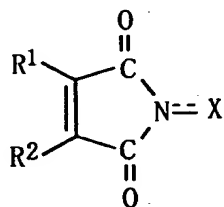
【0021】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

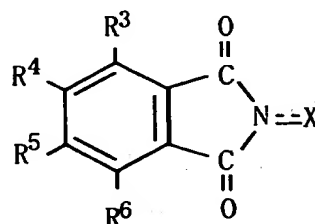
【化 23】



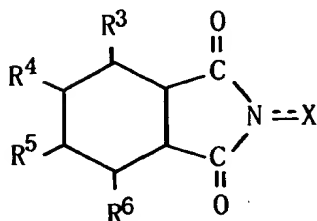
(1a)



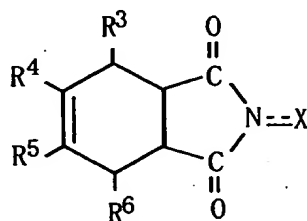
(1b)



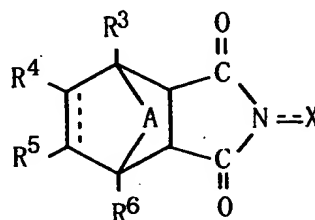
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式 (1f) 中、A はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 は前記に同じ。式 (1c) のベンゼン環には、式 (1c) 中に示される N-置換環状イミド基が

さらに 1 又は 2 個結合していてもよい)

【0022】

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数 1～6 程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数 1～4 程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数 1～4 程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が 1～4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数 1～6 程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数 1～4 程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の 5～12 員環が好ましい。

【0023】

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

【0024】

式 (1) で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水

フタル酸（1，2-シクロヘキサジカルボン酸無水物）、1，2，3，4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1，2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物（脂環式多価カルボン酸無水物）、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物（脂環式多価カルボン酸無水物）、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリト酸、1，8；4，5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0025】

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

式（1）で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

【0026】

前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記式（2）で表されるアルコール、及び前記式（3）で表される α ， β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.01～0.4モル程度であり、0.05～0.35モル程度である場合が多い。

【0027】

〔助触媒〕

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、前記イミド化合物とともに、助触媒として金属化合物を用いてもよい。前記イミド化合物と金属化合物とを併用することにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0028】

この金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1～15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3～12族元素)が含まれる。なかでも、周期表5～11族元素、特に、6族、7族及び9族元素が好ましく、とりわけ、Mo、Co、Mnなどが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0～6価程度である場合が多い。

【0029】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H₂O(アコ)、ホスフィン(トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、NH₃(アンミン)、NO、NO₂(ニトロ)、NO₃(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

【0030】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス（アセチルアセトナト）ジオキソモリブデン、クロロトリカルボニル（ η -シクロペンタジエニル）モリブデン、ジブロモビス（ η -シクロペンタジエニル）モリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、2価の金属化合物（例えば2価のコバルト化合物）と3価の金属化合物（例えば3価のコバルト化合物）とを組み合わせる用いることにより、目的化合物の収率や選択率を向上させることができる。

【0031】

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記式（2）で表されるアルコール、及び前記式（3）で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であり、0.005～0.05モル程度である場合が多い。

【0032】

〔酸素〕

反応に用いる分子状酸素としては、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性、経済性などの点から、空気を使用するのが有利である。分子状酸素は前記式(2)で表されるアルコール及び式(3)で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

【0033】

〔アルコール〕

前記式(2)中、 R^a 、 R^b における有機基としては、本発明の方法における反応条件下で非反応性の有機基であればよく、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

【0034】

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1~20(好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6)程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基(アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基)などが挙げられる。

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などの炭素数3~20(好ましくは炭素数3~15)程度の脂環式炭化水素基(シクロアルキル基、シクロアルケニル基等)などが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

【0035】

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子)、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル

基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などの C_{1-4} アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

【0036】

R^a 、 R^b における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフエンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基（例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基）を有していてもよい。

【0037】

R^a 、 R^b が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環、デカリン環、アダマンタン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環（シクロ

アルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環)などが挙げられる。これらの環は、置換基(例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基)を有していてもよく、また他の環(非芳香族性環又は芳香族性環)が縮合していてもよい。

【0038】

好ましい R^a には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどの C_{1-4} アルキル基、 C_{6-14} アリール基などが含まれる。好ましい R^b には、水素原子、 C_{1-10} 脂肪族炭化水素基(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基など；特に C_{1-10} アルキル基)、脂環式炭化水素基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル基などの C_{3-15} シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等)などが含まれる。また、 R^a 、 R^b が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3~15員(特に5~8員)程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

【0039】

前記式(2)で表されるアルコールとしては、広範囲の第1級又は第2級アルコールが挙げられる。代表的な第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1~30(好ましくは1~20、さらに好ましくは1~15)程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

【0040】

代表的な第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3~30（好ましくは3~20、さらに好ましくは3~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；1-シクロペンチルエタノール、1-シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素（シクロアルキル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-アダマンタノール、橋頭位にヒドロキシル基を1~4個有する2-アダマンタノール、アダマンタン環にオキシ基を有する2-アダマンタノールなどの3~20員（好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員）程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール（橋かけ環式第2級アルコールを含む）；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール；1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが含まれる。

【0041】

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C₁₋₄アルキル基、C₆₋₁₄アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、C₃₋₁₅シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3~15員程度の脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）が含まれる。

【0042】

〔 α , β -不飽和カルボン酸誘導体〕

前記式(3)中、 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基としては、本発明の方法における反応条件下で非反応性の有機基であればよく、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基(N-置換又は無置換アミド基)、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基(スルホン酸基、スルフィン酸基)、硫黄酸エステル基(スルホン酸エステル基、スルフィン酸エステル基)、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、N-置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。 R^f における有機基としては、本発明の方法における反応条件下で非反応性の有機基、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。

【0043】

なお、式(3)で表される化合物が式(3)中に示されている $-CO_2R^f$ 基の他に置換オキシカルボニル基を有している場合、前記 $-CO_2R^f$ 基は環化反応に関与するものの、他の置換オキシカルボニル基はそのままの形で生成物中に残存しうるので、該他の置換オキシカルボニル基は非反応性の有機基に含まれる。

【0044】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記 R^a 、 R^b における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は前記置換基を有していてもよい。好ましい炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1~6程度(特に、炭素数1~4程度)の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基(アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基)；フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基；シクロアルキル基；トリフルオロメチル基などの炭素数1~6程度(特に、炭素数1~4程度)のハロアルキル基などが含まれる。

【0045】

前記複素環式基としては、前記 R^a 、 R^b における複素環式基として例示した基

などが挙げられ、これらの複素環式基は前記置換基を有していてもよい。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、 t -ブトキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが含まれ、アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【0046】

置換カルバモイル基には、例えば、 N -メチルカルバモイル、 N , N -ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸 C_{1-4} アルキルエステル基などが含まれる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル基などのスルフィン酸 C_{1-4} アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、 C_{2-7} 脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数1~6程度のアルコキシ基などが挙げられる。 N -置換アミノ基には、例えば、 N , N -ジメチルアミノ、 N , N -ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

【0047】

R^c 、 R^d 、 R^e (R^c と R^d 、 R^c と R^e 、 R^d と R^e 、又は R^c と R^d と R^e) が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3~20員程度の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環等）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【0048】

好ましい R^c 、 R^d 、 R^e には、水素原子、炭化水素基〔例えば、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）、 C_{6-14} アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基、特に C_{1-4} ハロアルキル基）など〕、複素環式基、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。 R^c 、 R^d として特に好ましい基は、水素原子、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）、 C_{6-14} アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基、特に C_{1-4} ハロアルキル基）など〕、置換オキシカルボニル基（例えば、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、シアノ基などである。また、特に好ましい R^e には、水素原子、 C_{1-6} 脂肪族炭化水素基（特に C_{1-4} 脂肪族炭化水素基など）などが挙げられる。

【0049】

なお、 R^c 及び R^d のうち少なくとも一方が、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基などの電子吸引性有機基である場合には、特に高い収率で目的物である α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

【0050】

前記 R^f は、水素原子又は炭化水素基である場合が多く、例えば C_{1-6} アルキル基（特に C_{1-4} アルキル基）、 C_{2-6} アルケニル基（特に C_{2-4} アルケニル基）、 C_{6-10} アリール基などであるのが好ましい。

式（3）で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例

えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メチル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペンテン酸；2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペンテン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチルなどの2-オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸；4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルなどの4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；3-シアノアクリル酸；3-シアノアクリル酸メチル、3-シアノアクリル酸エチルなどの3-シアノアクリル酸エステルなどの炭素数2～15程度の α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステルなどが挙げられる。

【0051】

〔 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造〕

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用

いる場合が多い。

【0052】

前記式(2)で表されるアルコールと式(3)で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体との比率は、両化合物の種類(価格、反応性)や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、アルコールを α , β -不飽和カルボン酸誘導体に対して過剰(例えば、2~50モル倍程度)に用いてもよく、逆に、 α , β -不飽和カルボン酸誘導体をアルコールに対して過剰に用いてもよい。

【0053】

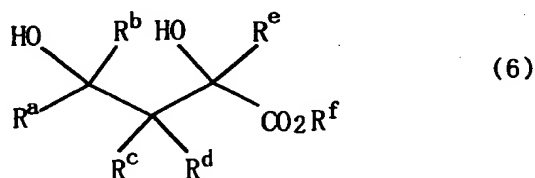
本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、前記アルコール化合物及び α , β -不飽和カルボン酸誘導体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0~150℃、好ましくは30~100℃程度である。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100 atm(例えば、1.5~80 atm)、好ましくは2~70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分~48時間程度の範囲から適宜に選択できる。

反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0054】

本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式(6)

【化24】



(式中、 R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f は前記に同じ)

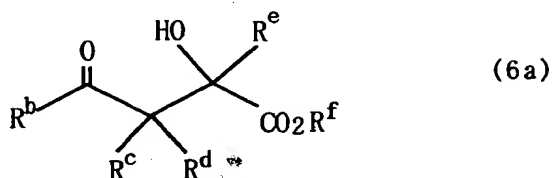
で表される α , γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式(2)で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式(3)で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体の β 位

を攻撃して付加するとともに、付加により α 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式(6)で表される α , γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である式(4)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体が生成する。

【0055】

なお、式(2)で表されるアルコールとして、第1級アルコールを用いた場合(R^a =水素原子の場合)には、系内でアシルラジカル($R^bCO\cdot$)が生成するためか、前記式(4)で表される化合物のほか、下記式(6a)

【化25】



(式中、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される β -アシル- α -ヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する場合がある。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0056】

なお、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、式(6)で表される α , γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、前記の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールなどを使用できる。この場合の反応温度は、例えば0～150℃、好ましくは30～100℃程度である。

【0057】

[α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体1]

前記式(4b)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体において、環Aは非芳香族性炭素環を示す。非芳香族性炭素環には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン、アダマンタン環などの3～20員(好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ環など)などが含まれる。これらの環は置換基(例えば、ハロゲン原子、メチル基などの C_{1-4} アルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基、オキシ基等)を有していてもよく、また他の環(非芳香族性環又は芳香族性環)が縮合していてもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記と同様である。

【0058】

式(4b)で表される化合物の代表的な例としては、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.7]ドデカンなどが挙げられる。

式(4b)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記本発明の方法において、原料アルコールとして対応する脂環式アルコールを用いることにより製造できる。

【0059】

この化合物は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料として利用できる。また、例えば β 位に水素原子を有する化合物は、カルボン酸((メタ)アクリル酸、ジカルボン酸など)のエステル体に誘導した場合、それ自体はアルカリ不溶性で

あるが、酸によって容易に分解し、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる（ラクトン環は α 、 β -不飽和ラクトンとなって脱離する）。また、ラクトン環は親水性を有している。そのため、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂（例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど）の単量体又はその原料などとして有用である。

【0060】

【 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 2】

前記式 (4c) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体において、 R^{a1} 、 R^{b1} で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^{a1} 、 R^{b1} としては、それぞれ、前記 R^a 、 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^a 、 R^b として例示した基と同様である。また、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^d 、 R^e は前記と同様である。 R^{c1} 、 R^d 、 R^e が、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合と共に形成してもよい環には、前記 R^c 、 R^d 、 R^e が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合と共に形成してもよい環が含まれる。

【0061】

この α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体 2 では、 R^{c1} はハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基である。これらの基の具体例としては、前記例示の基が挙げられる。なかでも、好ましい R^{c1} には、トリフルオロメチル基などの C_{1-6} ハロアルキル基（特に C_{1-4} ハロアルキル基）；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル基などの C_{1-6} アルコキシカルボニル基（特に C_{1-4} アルコキシカルボニル基）；フェニルオキシカルボニル基などの C_{6-10} アリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基などの C_{7-11} アラールキルオキシカルボニル基；シクロヘキシルオキシカルボニル基などの C_{5-6} シクロアルキルオキシカルボニル基；シアノ基；フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが含まれる。

【0062】

式 (4c) で表される化合物の代表的な例として、例えば、 β -トリフルオロメチル- α -ヒドロキシ- γ ， γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキ

シ-β-メトキシカルボニル-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-ヒドロキシ-β-メトキシカルボニル-γ-メチル-γ-ブチロラクトン、α-ヒドロキシ-β-メトキシカルボニル-α, γ, γ-トリメチル-γ-ブチロラクトン、β-エトキシカルボニル-α-ヒドロキシ-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン、β-エトキシカルボニル-α-ヒドロキシ-γ-メチル-γ-ブチロラクトン、β-エトキシカルボニル-α-ヒドロキシ-α, γ, γ-トリメチル-γ-ブチロラクトン、β-シアノ-α-ヒドロキシ-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-ヒドロキシ-γ, γ-ジメチル-β-フェニル-γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0063】

式(4c)で表されるα-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体は、前記本発明の方法において、式(2)で表されるアルコールとして、R^a、R^bが水素原子、炭化水素基又は複素環式基であるアルコールを用い、式(3)で表されるα, β-不飽和カルボン酸誘導体として、R^cがハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基である化合物を用いることにより製造することができる。

【0064】

このα-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料として有用である。

また、この誘導体のうち、例えば、R^dが水素原子である化合物は、前記のように、カルボン酸((メタ)アクリル酸、ジカルボン酸など)のエステル体に誘導した場合、それ自体はアルカリ不溶性であるが、エステル基の結合している炭素原子のα位に、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、シアノ基又はアリール基という、電子吸引性基を有しているため、前記水素原子が極めて引き抜かれやすく、酸によって容易に分解し、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。このため、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂(例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど)の単量体又はその原料などとして特に有用である。とりわけ、R^cが置換オキシカルボニル基又はシアノ基である化合物は、親水性が高いため、前記基板に対する密着性を大きく向上できる

【0065】

〔 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体3〕

前記式(4d)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体において、 R^{b2} で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^{b2} としては、前記 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^b として例示した基と同様である。また、 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記と同様である。

【0066】

式(4d)で表される化合物の代表的な例としては、 α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- α ， γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 γ -エチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -プロピル- γ -ブチロラクトン、 γ -ブチル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -フェニル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0067】

式(4d)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記本発明の方法において、式(2)で表される原料アルコールとして、 R^a が水素原子、 R^b が炭化水素基又は複素環式基であるアルコールアルコールを用いることにより製造できる。

【0068】

この α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、医薬、農薬その他の精密化学品などの原料として利用できる。また、この誘導体のうち、例えば、 R^d が水素原子である化合物は前記と同様の理由から、例えば、脱離性及び基板に対する密着性に優れたレジスト用樹脂(例えば、アクリル系樹脂、ポリエステルなど)の単量体又はその原料などとして有用である。

【0069】

〔 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体〕

前記式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体において、 R^{a3} 、 R^{b3} で示される炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^{a3} 、 R^{b3} としては、それぞれ前記 R^a 、 R^b において例示した炭化水素基、複素環式基、及び好ましい R^a 、 R^b として例示した基と同様である。また、 R^c 、 R^d 、 R^e における有機基、及び好ましい R^c 、 R^d 、 R^e は前記と同様である。

【0070】

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の代表的な例としては、上記式(4b)、(4c)、(4d)で表される化合物の代表的な例として記載した化合物に対応するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのほか、 α -ヒドロキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- α 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -t-ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンに対応するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0071】

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、(i)式(2)で表される原料アルコールとして、 R^a 、 R^b がそれぞれ水素原子、炭化水素基又は複素環式基であるアルコールを用いて前記本発明の方法により得られる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体(以下、「 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4」と称する場合がある)と、(メタ)アクリル酸とを、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で反応させる方法、(ii)上記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4と(メタ)アクリル酸ハライドとを、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で反応させる方法、(iii)上記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体4と(メタ)アクリル酸エステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換する方法などにより製造できる。前記(i)及び(ii)の方法において、反応は通常のエステル化条件下で行うことができる。また、前記(iii)の方法において、エステル交換反応は、ナトリウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタン酸

エステルなどの慣用のエステル交換触媒を用いて行ってもよいが、(メタ)アクリル酸エステルとして(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸プロペニルなどの(メタ)アクリル酸C2-4アルケニルエステルなどを用いると共に、エステル交換触媒として周期表3族元素化合物(例えば、ヨウ化サマリウム、サマリウムトリフレート、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)を用いることにより高い収率で式(8)で表される化合物を得ることができる。

【0072】

式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体、特にR^dが水素原子である化合物は、それ自体はアルカリ不溶性であるが、酸によって容易に分解して、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。また、ラクトン環は高い親水性を有する。そのため、この化合物を単量体成分とする重合体は、脱離性に優れると共に、基板に対して優れた密着性を示し、レジスト用樹脂として好適に使用できる。

【0073】

〔重合体及び感光性樹脂組成物〕

前記式(9)で表される構造単位を有する重合体において、R^{a3}、R^{b3}、R^c、R^d、R^e、R^gに関しては、上記式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と同様である。

【0074】

式(9)で表される構造単位を有する重合体は、前記式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の単独重合体であってもよく、また前記 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と他の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。前記共重合可能な単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸など]、前記不飽和カルボン酸のエステル[不飽和カルボン酸と、置換基を有していてもよい脂肪族、脂環式若しくは芳香族アルコール、フェノール類、ヒドロキシラクトン類とのエステルなど]、(メタ)アクリロニトリル、スチレン系単量体などが挙げられる。なかでも、共重合可能な単量体として、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン

、3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-1-アダマンタノール、3-((メタ)アクリロイルオキシ)-1-アダマンタノールなどの、アダマンタン環に保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基を1又は2以上有するアダマンタン骨格を含む(メタ)アクリル酸エステル化合物；2-ヒドロキシ-6-((メタ)アクリロイルオキシ)-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、2-ヒドロキシ-6-((メタ)アクリロイルオキシ)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、2-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、6-ヒドロキシ-2-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等の脂環式炭素環を含む(メタ)アクリル酸エステル化合物などが、エッチング耐性を付与できる点から好ましい。前記共重合体における式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体と他の単量体(例えば、前記脂環式炭素環を含む(メタ)アクリル酸エステル化合物)との比率は、特に限定されないが、例えば、前者/後者=25/75~70/30程度である。

前記重合体の重量平均分子量は、例えば5000~50000程度、好ましくは7000~20000程度である。

【0075】

前記重合体は慣用の重合法により製造することができる。この場合、式(8)で表される α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン誘導体及び前記共重合可能な単量体は、それぞれ1種又は2種以上用いることができる。

前記重合体は、ラクトン環を有していることから親水性に優れ、レジスト用樹脂として使用した場合に、基板に対して高い密着性を示す。また、ラクトン環のカルボニル基の α 位にエステル基が結合しているため、酸により容易に分解して、ラクトン環が脱離する。そのため、解像性(感光性、感度)及び基板密着性に優れたフォトレジスト用樹脂として有用である。

【0076】

本発明の感光性樹脂組成物(例えば、フォトレジスト用樹脂組成物)は、前記式(9)で表される構造単位を有する重合体と光酸発生剤とを含む点に特徴を有

する。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0077】

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記重合体における式(9)で表される構造単位の含有量などに応じて適宜選択でき、例えば、前記重合体100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0078】

感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

【0079】

本発明の感光性樹脂組成物は、前記重合体（酸感応性重合体）と光酸発生剤、及び必要に応じて前記有機溶媒等を混合し、必要に応じて夾雑物をフィルターな

どの慣用の固体分離手段により除去することにより調製できる。

【0080】

この感光性樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0081】

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20 μm 、好ましくは0.3～2 μm 程度である。

【0082】

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1～1000 mJ/cm^2 、好ましくは10～500 mJ/cm^2 程度である。

【0083】

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により前記重合体の式（9）の構造単位のうち環状部分が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

本発明の樹脂組成物は、種々の用途、例えば、回路形成材料（半導体製造用レジスト、プリント配線板など）、画像形成材料（印刷版材、レリーフ像など）などに利用できる。

【0084】

【 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造】

本発明の β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、前記式（

4) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体のうち、 R^d が水素原子である化合物、すなわち、前記式 (4a) で表される化合物を溶媒中に溶解させる。

【0085】

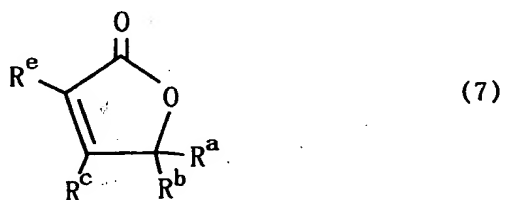
溶媒としては、特に限定されず、例えば前記の溶媒を使用できる。反応系に、水を少量添加したり、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、ヘテロポリ酸、陽イオン交換樹脂などの酸を触媒量添加することにより反応速度を速くすることができる。

【0086】

反応温度は、例えば $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度である。室温 $\sim 40^\circ\text{C}$ 程度であっても反応は円滑に進行する。

反応液中に、下記式 (7)

【化26】



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が認められることから、この異性化反応は、前記式 (4a) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の脱水反応により上記式 (7) で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が生成し、次いでこの化合物が水和されることにより進行するものと推測される。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0087】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体入手し

やすい原料から温和な条件下で効率よく製造できる。

また、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体から簡易に且つ効率よく製造できる。

本発明によれば、新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体が提供される。これらの化合物は、医薬、農薬その他の精密化学品、感光性樹脂等の機能性高分子などの原料として有用である。

本発明の感光性樹脂組成物によれば、特定の構造単位を有する重合体を含んでいるため、光照射により光酸発生剤から生成する酸によって速やかに且つ確実に現像液に対して可溶化される。そのため、現像効率を向上できるとともに、解像性に優れ、微細なパターンを安定且つ高い精度で形成できる。また、レジスト被膜の基板に対する密着性を大きく向上させることができる。

本発明の重合体は前記感光性樹脂組成物を得る上で有用である。

【0088】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0089】

実施例 1

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.015 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 12 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1.5% で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 75% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 81% であった。

[α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H)

), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

【0090】

実施例 2

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 1 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.06 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1% で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 43% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 53% であった。

【0091】

実施例 3

メタクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 4 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.045 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-2,4-ジメチルペンタン酸エチルが収率 1% で、 α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率 65% で生成していた。メタクリル酸エチルの転化率は 85% であった。

[α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.46 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.10 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.32 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.91 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 26.2, 29.0, 48.4, 74.9, 82.3, 178.6

【0092】

実施例 4

アクリル酸エチル 3 ミリモル、シクロペンタノール 1.5 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.015 ミリモル、及びアセトニトリル 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 7 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ [4.4] ノナンが収率 53% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 83% であった。

[3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ [4.4] ノナンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.6-1.9 (m, 7H), 2.0-2.1 (m, 1H), 2.28 (dd, 1H, $J=10.5, 12.8\text{ Hz}$), 2.55 (dd, 1H, $J=8.1, 12.8\text{ Hz}$), 3.18 (d, 1H, $J=3.3\text{ Hz}$), 4.61 (ddd, 1H, $J=3.3, 8.1, 10.5\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 23.2, 24.2, 38.6, 39.1, 40.8, 68.9, 92.2, 177.1

IR (neat) (cm^{-1}): 3417, 1768

[0093]

実施例 5

α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 3 ミリモルをアセトニトリル 1 ml に溶解させ、水と濃硫酸を各 1 滴添加し、30℃で 30 分攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 20% で、2, 5-ジヒドロ-5, 5-ジメチル-2-フランオンが収率 22% で生成していた。 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンの転化率は 42% であった。

[β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.39 (s), 1.45 (s), 2.49

(dd), 2.98 (dd), 2.95 (s), 4.13 (dd)

【0094】

実施例6

クロトン酸エチル3ミリモル、2-プロパノール30ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.03ミリモル、及びアセトニトリル1mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、70℃で8時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- β , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率14%で得られた(trans/cis=74/26)。

[α -ヒドロキシ- β , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[trans体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.19 (d, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.28 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 2.23 (dq, 1H, $J=7.0, 11.4\text{ Hz}$), 3.01 (brs, 1H), 4.15 (d, 1H, $J=11.4\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 12.0, 22.5, 27.4, 47.7, 73.7, 84.8, 176.5

[cis体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.03 (d, 3H, $J=7.3\text{ Hz}$), 1.40 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 2.23 (dq-like, 1H, $J=7.3, 7.3\text{ Hz}$), 2.87 (brs, 1H), 4.60 (d, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.5, 24.0, 27.7, 43.6, 70.9, 86.1, 177.1

【0095】

実施例7

マレイン酸ジエチル3ミリモル、2-プロパノール3ml、N-ヒドロキシフ

タルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.021 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 6 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 72% で得られた (*trans/cis* = 76/24)。マレイン酸ジエチルの転化率は 90% であった。

[α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[*trans* 体]

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 14.1, 24.0, 28.8, 58.0, 61.8, 69.8, 81.6, 168.6, 174.4

[*cis* 体]

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 14.1, 25.0, 28.2, 55.3, 61.7, 69.5, 81.8, 169.3, 174.2

【0096】

実施例 8

フマル酸ジエチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.021 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 10 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- β -エトキシカルボニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 63% で得られた (*trans/cis* = 75/25)。フマル酸ジエチルの転化率は 97% であった。

【0097】

実施例 9

桂皮酸ジエチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、コバルトアセ

チルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 12 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 α -ヒドロキシ- β -フェニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 18%、2, 4-ジヒドロキシ-4-メチル-3-フェニルペンタン酸エチルが収率 24% で生成していた。桂皮酸ジエチルの転化率は 61% であった。

[α -ヒドロキシ- β -フェニル- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン (2 異性体の混合物) のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.32, 1.41, 1.44 and 1.52 (4 s, 6 H), 3.00 (b r s, 1 H), 3.23 (m, 1 H), 4.66 (m, 1 H), 7.1-7.9 (m, 5 H)

【0098】

実施例 10

アクリル酸メチル 3 ミリモル、2-オクタノール 15 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50℃で 8 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率 74% で得られた。

[γ -ヘキシル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン (2 異性体) のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (t, 3 H, $J=6.8$ Hz), 1.2-1.4 (m, 8 H), 1.47 (s, 3 H), 1.55-1.7 (m, 2 H), 2.00 (dd, 1 H, $J=9.2, 13.2$ Hz), 2.56 (dd, 1 H, $J=8.8, 13.2$ Hz), 3.16 (b r s, 1 H), 4.61 (d d-like, 1 H, $J=9.2$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 14.0, 22.5, 24.0, 27.0, 29.4, 31.6, 40.8, 41.4, 68.8, 85.2, 177.4

IR (neat) (cm^{-1}): 3436, 1768

及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.89 (t, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$), 1.2-1.4 (m, 8H), 1.38 (s, 3H), 1.69-1.74 (m, 2H), 2.07 (dd, 1H, $J=10.3, 12.6\text{ Hz}$), 2.44 (dd, 1H, $J=8.8, 12.6\text{ Hz}$), 3.33 (brs, 1H), 4.67 (dd, 1H, $J=8.8, 10.3\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 14.0, 22.5, 23.4, 25.5, 29.3, 31.6, 41.2, 41.7, 68.4, 84.6, 177.5

IR (neat) (cm^{-1}): 3438, 1768

【0099】

実施例 11

アクリル酸メチル 3 ミリモル、3, 3-ジメチル-2-ブタノール 15 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 8 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 γ -t-ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトンが収率 71% で得られた。

[γ -t-ブチル- α -ヒドロキシ- γ -メチル- γ -ブチロラクトン (2 異性体) のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.99 (s, 9H), 1.37 (s, 3H), 2.25 (dd, 1H, $J=10.3, 12.8\text{ Hz}$), 2.31 (dd, 1H, $J=9.2, 12.8\text{ Hz}$), 3.03 (brs, 1H), 4.68 (dd-like, 1H, $J=9.2, 10.3\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 22.0, 24.6, 37.1, 37.3, 68.6, 88.6, 177.5

IR (neat) (cm^{-1}): 3421, 1753

及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.96 (s, 9H), 1.48 (s, 3H)

), 1.87 (dd, 1H, $J=7.0, 13.9$ Hz), 2.73 (dd, 1H, $J=9.9, 13.9$ Hz), 3.37 (brs, 1H), 4.56 (dd, 1H, $J=7.0, 9.9$ Hz)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 24.7, 24.9, 37.4, 38.1, 69.2, 90.8, 177.7

IR (neat) (cm^{-1}): 3405, 1755

【0100】

実施例 12

アクリル酸メチル 3 ミリモル、3, 3-ジメチル-2-ブタノール 15 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、50℃で 5 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカンが収率 83% で得られた。

[3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカンのスペクトルデータ]

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 1.3-1.4 (m, 1H), 1.42-1.59 (m, 4H), 1.62-1.88 (m, 5H), 1.95 (dd, 1H, $J=9.9, 12.8$ Hz), 2.87 (brs, 1H), 4.61 (dd, 1H, $J=8.8, 9.9$ Hz)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 22.4, 22.6, 24.8, 36.7, 38.2, 41.4, 68.2, 84.3, 177.2

IR (neat) (cm^{-1}): 3421, 1749

【0101】

実施例 13

アクリル酸メチル 3 ミリモル、ヘキサノール 30 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混

合物を、酸素雰囲気下（1気圧）、60℃で5時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトンが収率46%、及び β -ヘキサノイル- α -ヒドロキシプロピオン酸エチルが収率40%で得られた。

〔 α -ヒドロキシ- γ -ペンチル- γ -ブチロラクトン（2異性体）のスペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.90 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.2-1.5 (m, 6H), 1.6-1.7 (m, 1H), 1.73-1.81 (m, 1H), 1.88 (dddd-like, 1H, $J=10.6, 11.4, 12.5\text{ Hz}$), 2.70 (ddd, 1H, $J=5.1, 8.4, 12.5\text{ Hz}$), 2.8-3.1 (brs, 1H), 4.38 (dddd-like, 1H, $J=5.1, 7.3, 10.6, 15.8\text{ Hz}$), 4.54 (dd, 1H, $J=8.4, 11.4\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 13.8, 22.4, 24.6, 31.4, 35.2, 37.0, 68.6, 77.3, 177.7

IR (neat) (cm^{-1}): 3436, 1768

及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.90 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.2-1.5 (m, 6H), 1.55-1.61 (m, 1H), 1.64-1.71 (m, 1H), 2.25 (ddd-like, 1H, $J=4.4, 8.1, 13.2\text{ Hz}$), 2.36 (ddd, 1H, $J=7.7, 13.2\text{ Hz}$), 3.53 (brs, 1H), 4.52 (dd-like, 1H, $J=7.7, 8.1\text{ Hz}$), 4.66 (dddd-like, 1H, $J=4.4, 7.7, 8.1\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 13.9, 22.4, 24.9, 31.3, 35.6, 35.6, 67.5, 78.9, 177.8

IR (neat) (cm^{-1}): 3417, 1768

【0102】

実施例 14

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 30 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.03 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、25℃で 20 時間攪拌し、次いでアルゴン雰囲気下、60℃で 2 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 34% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 37% であった。

【0103】

実施例 15

4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチル 2 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.002 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.02 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 12 時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 β -トリフルオロメチル- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 60%、4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ブタン酸エチルが収率 10% で生成していた。なお、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルの転化率は 85% であった。

[β -トリフルオロメチル- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

[trans 体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.48 (d, 3H, $J=1.5\text{ Hz}$), 1.64 (s, 3H), 3.00 (dq, 1H, $J_{\text{HF}}=11.0\text{ Hz}$), 3.29 (brs, 1H), 4.77 (d, 1H, $J=11.0\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 23.8, 23.9, 29.3, 68.3, 81.3, 126.2, 173.4

IR (neat) (cm^{-1}): 3502, 1786

[cis 体]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.58 (s, 3H), 1.65 (brs, 1H), 2.99 (dq, 1H, $J_{\text{HH}}=7.7$, $J_{\text{HF}}=9.3\text{ Hz}$), 3.00 (brs, 1H), 4.74 (d, 1H, $J=7.7\text{ Hz}$)

[4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ブタン酸エチル(2異性体)のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.25-1.29 (t, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 2.83-2.91 (m, 2H), 4.15-4.18 (m, 2H), 4.57 (brs, 1H), 4.80 (brs, 1H)

IR (neat) (cm^{-1}): 3164, 1732

及び

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.29-1.33 (t, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 2.72-2.73 (d, 2H), 4.21-4.30 (m, 2H), 4.45-4.48 (q, 1H), 4.89-4.91 (d, 1H)

IR (neat) (cm^{-1}): 3436, 1708

[0104]

実施例 16

3-シアノアクリル酸メチル 3ミリモル、2-プロパノール 30ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6ミリモル、酢酸コバルト(II) 0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III) 0.03ミリモル、及びアセトニトリル 1mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、70℃で8時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 β -シアノ- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率68%で得られた。

[β -シアノ- α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン(2異性体の混合物)のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.30, 1.41, 1.52 and 1.63 (4s, 6H), 3.10 (brs, 1H), 4.25 (m, 1H), 4.65

(m, 1H)

【0105】

実施例 17

実施例 1 の方法により得られた α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 100 ミリモル、塩化アクリロイル 150 ミリモル、トリエチルアミン 150 ミリモル及びトルエン 300 ml の混合物を、25℃で4時間攪拌した。反応混合液に水を加えた後、有機層を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、 α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 85% で得られた。

[α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.42 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 5.65 (dd, 1H), 5.77 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.32 (dd, 1H)

【0106】

実施例 18

実施例 17 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 50 重量%と、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン 50 重量%の単量体混合物 100 重量部と、重合開始剤(ベンゾイルパーオキシド) 5 重量部を用いてトルエン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約 1 万 (GPC によるポリスチレン換算分子量) の共重合体を得た。

【0107】

実施例 19

実施例 17 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 40 重量%と、3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-1-アダマンタノール 60 重量%の単量体混合物 100 重

量部と、重合開始剤（ベンゾイルパーオキシド）5重量部を用いてトルエン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約1万（GPCによるポリスチレン換算分子量）の共重合体を得た。

【0108】

実施例 20

実施例 17 の方法により得られた α -アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 50 重量%と、3-((メタ)アクリロイルオキシ)-1-アダマンタノール 50 重量%の単体混合物 100 重量部と、重合開始剤（ベンゾイルパーオキシド）5 重量部を用いてトルエン中で重合させた。反応混合液にメタノールを添加してポリマーを沈殿させた。沈殿物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿させるという操作を繰り返して精製し、重量平均分子量約1万（GPCによるポリスチレン換算分子量）の共重合体を得た。

【0109】

実施例 21

実施例 18～20 で得られた各共重合体について、次のようにフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。すなわち、共重合体 100 重量部と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 15 重量部と、溶媒であるトルエンとを混合し、フォトレジスト用樹脂組成物を調製した。

このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み 1.0 μm の感光層を形成した。ホットプレート上で 60℃ の温度で 10 秒間プリバークした後、KrF エキシマステッパを用い、照射量 100 mJ/cm² で露光した後、100℃ の温度で 60 秒間バークした。次いで、アルカリ水溶液（東京応化（株）製、NMD-3）を用いて 60 秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れのフォトレジスト用樹脂組成物を用いた場合にも、所望のパターンが精度よく得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を入手容易な原料から温和な条件下で製造する。

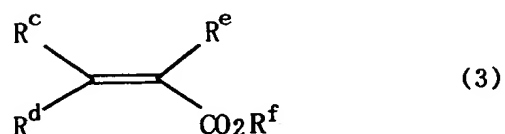
【解決手段】 分子状酸素の存在下、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒として、下記式(2)

【化2】



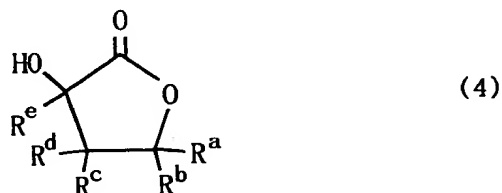
(式中、 R^a 、 R^b は、水素原子又は有機基などを示す)で表されるアルコールと、下記式(3)

【化3】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、水素原子又は有機基などを示す)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させ、下記式(4)

【化4】



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる。前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、対応する β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に容易に異性化できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社



1

2